

## Feinteilige harte Formkörper für abrasionsstabile Polymermatrizen

Die vorliegende Erfindung betrifft feinteilige harte Formkörper, die bei Einbettung in Polymermatrizen zu einer Erhöhung der Abrasionsstabilität führen, umfassend Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala, welche den Formkörper bilden oder als dichte Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten direkt auf einem feinteiligen Substrat vorliegen, Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper sowie deren Verwendung in Polymermatrizen.

Die Beschichtung alltäglicher Gegenstände mit Lacken oder Farben gewinnt zunehmend an Bedeutung. Dabei spielen die farblichen Effekte und die Stabilität der aufgetragenen Lacke oder Farben eine besondere Rolle. Gleiches gilt für Kunststoffe, die ebenfalls vielfach gefärbt sein sollen, aber sich auch durch eine besondere Stabilität auszeichnen sollen. Der Abtrag von Lackschichten, z.B. bei Reinigungsprozessen, stellt damit ein tiefgreifendes Problem für den Einsatz von Lacken und Kunststoffen dar.

Zur Umgehung dieses Problems schlägt die US 5,480,931 vor, Kunststoffe mit plättchenförmigen Partikeln zu versetzen, um die Sichtbarkeit auftretender Kratzer zu verringern. Die US 4,123,401 beschreibt Zusammensetzungen enthaltend Fluorpolymere, Glimmerpartikel bzw. Metallplättchen und weitere Polymere und flüssige Träger, die für den Einsatz in der Metallbeschichtung, insbesondere von Kochgeschirr, gedacht sind. Die Glimmer- bzw. Metallpartikel sollen die Kratzfestigkeit der Beschichtungen erhöhen.

Es hat sich gezeigt, dass die oben genannten Lösungsansätze keine ausreichende Stabilisierung der Beschichtungen bzw. der Kunststoffe ermöglichen, so dass weiterhin ein großer Bedarf an abrasionsstabilen

Beschichtungen besteht. Dies gilt insbesondere für Polymermatrizen, wie z.B. Pulverlacke oder Industrielacke für Anwendungen im Automobil- oder Gebäudebereich, die intensiven und wiederholten Reinigungsprozessen ausgesetzt sind. Gleichzeitig soll die Erhöhung der Abrasionsstabilität keine nachteiligen Auswirkungen auf die übrigen Eigenschaften der Beschichtungen, wie z.B. die Farbe, haben. Die Möglichkeit der Kombination der Eigenschaften „Farbe“ und „verbesserte Abrasionsbeständigkeit“ ist in diesem Zusammenhang primär gewünscht.

Es bestand daher die Aufgabe, Formkörper zu finden, die bei Einbettung in Polymermatrizen zu einer Erhöhung der Abrasionsstabilität führen.

Es wurde nun gefunden, dass die erfindungsgemäßen feinteiligen harten Formkörper das oben genannte Anforderungsprofil erfüllen.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind demgemäss feinteilige harte Formkörper, umfassend Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala, welche den Formkörper bilden oder als dichte Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten direkt auf einem feinteiligen Substrat vorliegen.

Weiterhin sind Gegenstand der vorliegenden Erfindung Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen feinteiligen harten Formkörper, wobei ein Formkörper aus Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala gebildet wird oder ein feinteiliges Substrat mit einer dichten Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala versehen wird.

Darüber hinaus ist die Verwendung der erfindungsgemäßen feinteiligen harten Formkörper in Polymermatrizen zur Erhöhung der Abrasionsstabilität ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

Bei den erfindungsgemäßen Formkörpern kann es sich um Füllstoffe oder Pigmente handeln, vorzugsweise handelt es sich um Pigmente. Auf diese Weise lässt sich der Vorteil der Erhöhung der Abrasionstabilität mit weiteren Vorteilen, wie z.B. Farbigkeit oder Glanz kombinieren.

5

Die Form der feinteiligen harten Formkörper ist an sich nicht kritisch und kann in fachmännischer Weise an die jeweiligen Gegebenheiten angepasst werden. Die Härte der erfindungsgemäßen Formkörper ist hier wesentlich für die verbesserten Eigenschaften der damit versetzten Polymermatrizen, insbesondere die verbesserte Abrasionstabilität. Vorzugsweise sind der Formkörper oder das feinteilige Substrat plättchenförmig. Plättchenförmige Formkörper gemäß dieser Erfindung, insbesondere wenn es sich um Pigmente handelt, haben den Vorteil, dass mit diesen Materialien besondere Effekte zu erzielen sind. So können Interferenzsysteme auf den plättchenförmigen Formkörpern aufgebracht werden, die einen besonderen Glanz, große Farbstärke oder winkelabhängige Farben zeigen. Dies ist insbesondere bei der Verwendung von Lacken, insbesondere von Autolacken, von besonderem Interesse. Plättchenförmige Pigmente sind demgemäß als feinteilige harte Formkörper besonders bevorzugt.

20

Bei den Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala kann es sich um jedes bekannte natürliche oder synthetische Material, das diese Bedingung erfüllt, handeln, wobei das harte Material metallisch oder nichtmetallisch sein kann, so z.B. bei entsprechenden Materialien aus der Gruppe der Carbide, Nitride, Boride, Silicide oder Oxide. Bevorzugt handelt es sich bei den harten Materialien um Oxide, insbesondere um Metalloxide und ganz besonders bevorzugt um Aluminiumoxid, Zirkoniumoxid und/oder Mischungen dieser Materialien. Dabei ist es unerheblich ob das harte Material einkristalliner, mikrokristalliner oder amorpher Natur ist. Der Wert für die Härte bezieht sich auf das Material in Reinsubstanz und wird üblicherweise mit der dem Fachmann gängigen Ritzmethode bestimmt.

30

Gemäß der vorliegenden Erfindung können die feinteiligen harten Formkörper selbst aus Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala bestehen. Darüber hinaus kann es sich bei den Formkörpern um ein feinteiliges Substrat handeln, das direkt mit einer dichten Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten aus einem oder mehreren Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala versehen ist, das heißt zwischen dem Substrat und der dichten Beschichtung liegen keine weiteren Zwischenschichten vor. Vorzugsweise handelt es sich bei den feinteiligen Formkörpern um Substrate, die mit einer dichten Schicht der harten Materialien versehen sind. Diese lassen sich auf einfache und kostengünstige Weise herstellen und erlauben auch den großflächigen Einsatz der Formkörper. Vielfach können diese Formkörper direkt zur weiteren Aufbringung von Farbsystemen, wie z.B. Interferenzsystemen oder pigmentierten Schichten, weiter eingesetzt werden.

Als feinteilige Substrate eignen sich vorzugsweise plättchenförmige Substrate, beispielsweise plättchenförmiges  $\text{TiO}_2$ , synthetischer oder natürlicher Glimmer, Glasplättchen, Metallplättchen, plättchenförmiges  $\text{SiO}_2$  oder plättchenförmiges Eisenoxid. Die Metallplättchen können unter anderem aus den elementaren Metallen, wie z.B. Aluminium, Silber oder Titan, aber auch aus Mischungen bzw. Legierungen, wie z.B. Bronze oder Stahl bestehen, vorzugsweise bestehen sie aus Aluminium und/oder Titan. Die Metallplättchen können dabei durch entsprechende Behandlung passiviert sein. Vorzugsweise werden synthetischer oder natürlicher Glimmer, plättchenförmiges  $\text{SiO}_2$  oder Glasplättchen als feinteilige Substrate eingesetzt. Die Dicke der Substrate beträgt üblicherweise zwischen 0.05 und 5  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 0.1 und 4.5  $\mu\text{m}$ .

Die Größe der feinteiligen harten Formkörper ist an sich nicht kritisch. Die Dicke der Formkörper liegt in der Regel zwischen 0.05 und 6  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 0.1 und 4.5  $\mu\text{m}$ . Bestehen die erfindungsgemäßen

- Formkörper aus einem feinteiligen Substrat, das mit einer dichten Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala versehen ist, so beträgt die Dicke der Beschichtung 40 bis 400 nm, vorzugsweise 60 bis 300 nm und insbesondere 80 bis 200 nm. Die Ausdehnung in der Länge bzw. Breite der erfindungsgemäßen Formkörper beträgt üblicherweise zwischen 1 und 250  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 2 und 200  $\mu\text{m}$  und insbesondere zwischen 2 und 100  $\mu\text{m}$ .
- Die erfindungsgemäßen Formkörper sind auf vielfältige Weise herstellbar. So sind die erfindungsgemäßen Formkörper erhältlich durch nasschemische Aufbringung eines Precursors auf einen Träger, Trocknung, Ablösung vom Träger und anschließende Kalzinierung unter Ausbildung von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala oder durch Aufbringung von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala auf einen Träger mittels CVD und/oder PVD-Verfahren und anschließende Ablösung vom Träger, wobei erstere Herstellvariante bevorzugt ist.
- Geeignete Precursor umfassen alle dem Fachmann bekannten anorganischen oder organischen Verbindungen, die unter den gegebenen Bedingungen zur Ausbildung der Formkörper führen. Beispielsweise kann es sich um Lösungen oder Sole organischer oder anorganischer Verbindungen handeln, insbesondere des Aluminiums oder Zirkoniums.
- Der Träger kann aus einer Folie, einem Band oder einer Trommel bestehen, vorzugsweise handelt es sich um ein endloses Band. Verfahren dieser Art sind in der WO 93/08237 beschrieben, deren Offenbarung hiermit unter Bezugnahme mit eingeschlossen ist. Durch die anschließende Trocknung kommt es zur Verfestigung der aufgetragenen Precursor, wobei sich eine feste Matrix aus dem Precursor entwickeln kann. Die dabei erhaltene Schicht wird von dem Träger abgelöst und kalziniert, wobei es bei letzterem Schritt zur Ausbildung des Formkörpers aus Materialien mit

einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala kommt. Die Beschichtung eines Trägers zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper kann alternativ auch über PVD- oder CVD-Verfahren erfolgen. Dazu werden Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala direkt mittels dieser Verfahren auf einen Träger aufgebracht und der Formkörper durch Ablösung vom Träger erhalten. Diese Verfahren sind aus der Literatur bekannt, z.B. aus US 3,123,489.

Weiterhin sind die erfindungsgemäßen Formkörper erhältlich durch nasschemische Auffällung einer Primärschicht umfassend eine oder mehrere Schichten auf ein feinteiliges Substrat und anschließende Kalzinierung unter Ausbildung einer dichten Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala auf dem Substrat oder durch ein oder mehrmalige Beschichtung eines feinteiligen Substrates mit Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala mittels CVD und/oder PVD-Verfahren, wobei erstere Herstellvariante bevorzugt ist.

Die Primärschicht kann aus einer oder mehreren weniger dichten und/oder harten Materialien bestehen, z.B. im Falle von Metalloxiden als Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala aus entsprechenden Metallhydroxiden oder Metalloxidhydraten. Bei der anschließenden Kalzinierung wird dann die erforderliche dichte und harte Beschichtung erhalten. Die nasschemische Auffällung kann in allen dem Fachmann bekannten Lösungsmitteln erfolgen, vorzugsweise erfolgt sie in Wasser. Üblicherweise werden bei der Nassbeschichtung die Substrate in Wasser suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf die Substrate aufgefällt werden, ohne dass es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base oder Säure konstant gehalten. Als Metallsalze bei der nasschemischen Auffällung der

Primärschicht eignen sich alle dem Fachmann bekannten organischen oder anorganischen Verbindungen oder Salze, wie z.B. die Halogenide, Sulfate, Phosphate, Carbonate, Nitrate oder Oxalate, insbesondere jene des Aluminiums und des Zirkoniums. Bei der Primärschicht kann es sich um  
5 eine Schicht eines Materials, aber auch um mehrere Schichten unterschiedlicher Materialien handeln, die bei der anschließenden Kalzinierung die dichte Beschichtung ergeben. Alternativ kann die ein oder mehrmalige Aufbringung von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala auf das feinteilige Substrat mittels CVD und/oder  
10 PVD-Verfahren erfolgen, wobei es dem Fachmann obliegt, geeignete Verfahren und Ausgangsverbindungen auszuwählen.

Im Falle der nasschemischen Verfahrensvarianten ist die nachfolgende Kalzinierung wesentlicher Bestandteil des Verfahrens, da sowohl bei dem  
15 erfindungsgemäßen Formkörper selbst, als auch bei der erfindungsgemäßen, auf einem Substrat aufgetragenen Beschichtung nur durch die Kalzinierung ein ausreichend hartes und dichtes Material erhalten werden kann. Die Kalzinierung erfolgt bei Temperaturen von 600 bis 1500°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 800 bis 1150°C.

20 In einer bevorzugten Ausführungsform können die erfindungsgemäßen Formkörper weiterhin mit einer oder mehreren transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten enthaltend Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallsboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxynitride oder Mischungen dieser Materialien beschichtet sein. Die  
25 Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten- oder die Mischungen hieraus können niedrig- (Brechzahl  $< 1.8$ ) oder hochbrechend (Brechzahl  $\geq 1.8$ ) sein. Diese Schichten fungieren vorzugsweise als farbgebendes System, wobei der  
30 Farbeindruck sowohl durch Absorption als auch durch Interferenz hervorgerufen werden kann. Als Metalloxide und Metalloxidhydrate eignen sich alle dem Fachmann bekannten Metalloxide oder Metalloxidhydrate,

wie z. B. Siliziumoxid, Siliziumoxidhydrat, Eisenoxid, Zinnoxid, Ceroxid, Zinkoxid, Chromoxid, Titanoxid, insbesondere Titandioxid, Titanoxidhydrat sowie Mischungen hieraus, wie z.B. Ilmenit oder Pseudobrookit. Als Metallsuboxide können beispielsweise die Titansuboxide eingesetzt werden. Als Metalle eignen sich z.B. Chrom, Aluminium, Nickel, Silber, Gold, Titan, Kupfer oder Legierungen, als Metallfluorid eignet sich beispielsweise Magnesiumfluorid. Als Metallnitride oder Metalloxynitride können beispielsweise die Nitride oder Oxynitride der Metalle Titan, Zirkonium und/oder Tantal eingesetzt werden. Bevorzugt werden Metalloxid-, Metall-, Metallfluorid und/oder Metalloxidhydratschichten und ganz besonders bevorzugt Metalloxid- und/oder Metalloxidhydratschichten auf den harten Formkörper aufgebracht. Weiterhin können auch Mehrschichtaufbauten aus hoch- und niedrigbrechenden Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metall- oder Metallfluoridschichten vorliegen, wobei sich vorzugsweise hoch- und niedrigbrechende Schichten abwechseln. Insbesondere bevorzugt sind Schichtpakete aus einer hoch- und einer niedrigbrechenden Schicht, wobei auf dem harten Formkörper eines oder mehrere dieser Schichtpakete aufgebracht sein können. Die Reihenfolge der hoch- und niedrigbrechenden Schichten kann dabei an den harten Formkörper angepasst werden, um den Formkörper in den Mehrschichtaufbau mit einzubeziehen. In einer weiteren Ausführungsform können die Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsuboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten mit Farbmitteln oder anderen Elementen versetzt oder dotiert sein. Als Farbmittel oder andere Elemente eignen sich beispielsweise organische oder anorganische Farbpigmente wie farbige Metalloxide, z.B. Magnetit, Chromoxid oder Farbpigmente wie z.B. Berliner Blau, Ultramarin, Bismutvanadat, Thenards Blau, oder aber organische Farbpigmente wie z.B. Indigo, Azopigmente, Phthalocyanine oder auch Karminrot oder Elemente wie z.B. Yttrium oder Antimon. Die Aufbringung einer oder mehrerer transparenter, semitransparenter und/oder opaker Schichten der oben genannten Materialien auf den feinteiligen harten Formkörpern ist in der vorliegenden

Erfindung bevorzugt. Harte Formkörper, insbesondere plättchenförmige, enthaltend diese Schichten zeigen eine hohe Farbenvielfalt in bezug auf ihre Körperfarbe und können in vielen Fällen eine winkelabhängige Änderung der Farbe (Farbflop) durch Interferenz zeigen. Durch die Kombination dieser Farbeigenschaften mit der Härte der Formkörper ergeben sich besondere Vorzüge in den Anwendungen, insbesondere bei der Einarbeitung in Polymermatrizen. So wird neben der erhöhten Abrasionsstabilität auch ein großer Freiraum bei der Farbgestaltung der Polymermatrizen geschaffen, der mit Formkörpern und Pigmenten aus dem Stand der Technik allein nicht möglich ist. Der Anwender kann einen gewünschten Farbeffekt auswählen und ist nicht auf den Zusatz weiterer, die Abrasionsstabilität von Polymermatrizen erhöhende, Materialien angewiesen.

Die äußere Schicht auf dem Formkörper ist in einer bevorzugten Ausführungsform ein hochbrechendes Metalloxid. Diese äußere Schicht kann zusätzlich auf den oben genannten Schichtpaketen oder Teil eines Schichtpaketes sein und z.B. aus  $\text{TiO}_2$ , Titansuboxiden,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Ce}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CoO}$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{V}_2\text{O}_5$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und/oder Mischungen davon, wie zum Beispiel Ilmenit oder Pseudobrookit, bestehen.  $\text{TiO}_2$  ist besonders bevorzugt.

Beispiele und Ausführungsformen der oben genannten Materialkombinationen und Schichtaufbauten finden sich exemplarisch in der für Effektpigmente gängigen Literatur, so z.B. in den Research Disclosures RD 471001 und RD 472005, deren Offenbarungen hiermit unter Bezugnahme mit eingeschlossen sind.

Die Dicke der Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsboxid-, Metall-, Metallfluorid-, Metallnitrid-, Metalloxynitridschichten oder einer Mischung daraus beträgt üblicherweise 3 bis 300 nm und im Falle der Metalloxid-, Metalloxidhydrat-, Metallsboxid-, Metallfluorid-, Metallnitrid-,

Metalloxynitridschichten oder einer Mischung daraus vorzugsweise 20 bis 200 nm. Die Dicke der Metallschichten beträgt vorzugsweise 4 bis 50 nm.

5 Weiterhin kann auf den oben genannten transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten zusätzlich eine weitere Schicht von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala aufgebracht sein. Die Dicke der weiteren Schicht aus Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala kann 20 bis 80 nm betragen. Bei diesen Formkörpern finden sich sowohl unter dem farbgebenden System, als auch  
10 darauf, harte Schichten, die eine optimale Gesamthärte der Formkörper ergeben. Derartige Formkörper sind besonders gut geeignet, bei Einbettung in Polymermatrizen die Abrasionstabilität zu erhöhen.

15 Ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemäßen Formkörper, wobei ein Formkörper aus Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala gebildet wird oder ein feinteiliges Substrat mit einer dichten Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala versehen wird. Besteht der Formkörper selbst aus  
20 einem Material mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala, so wird gemäß dem Verfahren der vorliegenden Erfindung ein Precursor nasschemisch auf einen Träger aufgebracht, getrocknet, vom Träger abgelöst und anschließend unter Ausbildung eines Formkörpers aus Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala kalziniert  
25 oder es werden Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala mittels CVD und/oder PVD-Verfahren auf einen Träger aufgebracht und anschließend vom Träger abgelöst. Die geeigneten Precursor, Träger und Bedingungen sind bereits bei der Beschreibung der Formkörper genannt.

30

Handelt es sich bei den Formkörpern um jene, die ein feinteiliges Substrat mit einer dichten Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von

Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala umfassen, so zeichnet sich das erfindungsgemäße Verfahren zu ihrer Herstellung dahingehend aus, dass auf ein feinteiliges Substrat nasschemisch eine Primärschicht umfassend eine oder mehrere Schichten aufgefällt und unter  
5 Ausbildung einer dichten Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala kalziniert werden oder dass ein Substrat einfach oder mehrfach mittels CVD und/oder PVD-Verfahren mit Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala beschichtet wird. Einsetzbare Materialien  
10 für die Primärschicht sowie Bedingungen zu ihrer Bildung finden sich bei der Beschreibung der entsprechenden Formkörper.

Die erfindungsgemäßen Verfahren lassen sich auf einfache Weise durchführen und erlauben eine große Variabilität in bezug auf die  
15 einsetzbaren Vorstufen und Bedingungen. Es obliegt dem Fachmann, die optimale Ausgestaltung der erfindungsgemäßen Verfahren an die notwendigen Gegebenheiten anzupassen.

In einer weiteren Ausführungsform der erfindungsgemäßen Verfahren  
20 werden die Formkörper zusätzlich mit einer oder mehrerer transparenter, semitransparenter und/oder opaker Schichten enthaltend Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxynitride oder Mischungen dieser Materialien beschichtet. Geeignete Materialien sind bereits bei der Beschreibung der Formkörper  
25 genannt worden. Mittels dieses Verfahrens lassen sich glänzende und farbige Formkörper herstellen, die den Polymermatrizen in die sie eingesetzt werden, besondere Farbeffekte verleihen. Die Beschichtung mit ein oder mehreren transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten kann auf allen dem Fachmann bekannten Arten erfolgen,  
30 beispielsweise nasschemisch, mittels Sol-Gel-, CVD- und/oder PVD-Verfahren. Vorzugsweise erfolgt eine Beschichtung mit diesen Materialien nasschemisch, im Falle von Metallen auch bevorzugt durch CVD-

Verfahren. Bei der nasschemischen Aufbringung sind alle organischen oder anorganischen Verbindungen der entsprechenden Metalle geeignet, insbesondere die Halogenide, Nitrate, Sulfate, Carbonate, Phosphate oder Oxalate, vorzugsweise werden die entsprechenden Halogenide eingesetzt.

5 Derartige Verfahren sind z.B. beschrieben in DE 14 67 468, DE 19 59 988, DE 20 09 566, DE 22 14 545, DE 22 15 191, DE 22 44 298, DE 23 13 331, DE 25 22 572, DE 31 37 808, DE 31 37 809, DE 31 51 343, DE 31 51 354, DE 31 51 355, DE 32 11 602 oder DE 32 35 017. Die Optimierung der Aufbringungsbedingungen liegt hierbei im Bereich des fachmännischen

10 Know-hows. Üblicherweise werden bei der Nassbeschichtung die Formkörper in Wasser suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Metallsalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass die Metalloxide bzw. Metalloxidhydrate direkt auf den Plättchen ausgefällt werden, ohne dass es

15 zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base oder Säure konstant gehalten. Falls gewünscht können die Formkörper nach Aufbringung einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und ggf. kalziniert werden, um dann zur Auffällung weiterer Schichten wieder resuspendiert zu werden. In

20 einer alternativen Ausführungsform können auch zunächst alle gewünschten transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten aufgefällt werden und anschließend insgesamt kalziniert werden, üblicherweise bei Temperaturen von 600 bis 1500°C, vorzugsweise bei Temperaturen von 800 bis 1150°C.

25 In einem weiteren erfindungsgemäßen Verfahren wird auf die transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten zusätzlich eine weitere Schicht aus Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala aufgebracht. Für die zusätzliche Schicht lassen sich alle oben

30 genannten Materialien bzw. alle genannten Verfahrensvarianten zu ihrer Herstellung einsetzen

Die erfindungsgemäßen Formkörper können in Polymermatrizen eingesetzt werden, in denen sie zu einer Erhöhung der Abrasionsstabilität führen. Bei den Polymermatrizen kann es sich beispielsweise um Kunststoffe, Lacke, Beschichtungen oder Farben handeln. Bei Einsatz der Formkörper in

5      Lacken und Farben sind alle dem Fachmann bekannten Anwendungsbereiche möglich, wie z.B. Pulverlacke, Automobillacke, Druckfarben für den Tief-, Offset-, Sieb- oder Flexodruck sowie für Lacke in Außenanwendungen. Die Lacke und Farben können hierbei beispielsweise strahlungshärtend, physikalisch trocknend oder chemisch härtend sein. Für

10     die Herstellung der Druckfarben oder Flüssiglacke ist eine Vielzahl von Bindern, z.B. auf der Basis von Acrylaten, Methacrylaten, Polyestern, Polyurethanen, Nitrocellulose, Ethylcellulose, Polyamid, Polyvinylbutyrat, Phenolharzen, Maleinharzen, Stärke oder Polyvinylalkohol, Aminharzen, Alkydharzen, Epoxidharzen, Polytetrafluorethylen, Polyvinylidenfluoriden,

15     Polyvinylchlorid oder Mischungen hieraus geeignet, insbesondere wasserlösliche Typen. Bei den Lacken kann es sich um Pulverlacke oder wasser- oder lösemittelbasierte Lacke handeln, wobei die Auswahl der Lackbestandteile dem Allgemeinwissen des Fachmanns unterliegt. Gängige polymere Bindemittel für Pulverlacke sind beispielsweise

20     Polyester, Epoxide, Polyurethane, Acrylate oder Mischungen hieraus.

Im Falle von Kunststoffen eignen sich alle gängigen Kunststoffe für die Einarbeitung der erfindungsgemäßen Formkörper, z.B. Duromere oder thermoplastische Kunststoffe. Die Beschreibung der

25     Anwendungsmöglichkeiten und der einsetzbaren Kunststoffe, Verarbeitungsverfahren und Additive finden sich z.B. in der RD 472005 oder in R. Glausch, M. Kieser, R. Maisch, G. Pfaff, J. Weitzel, Perlglanzpigmente, Curt R. Vincentz Verlag, 1996, 83 ff., deren Offenbarungsgehalt hier mit umfasst ist.

30     Pulverlacke, Automobillacke und Lacke für Außenanwendungen sind besonders bevorzugt, da bei diesen Anwendungen eine Erhöhung der

Abrasionsstabilität besonders vorteilhaft ist. Die Erhöhung der Abrasionsstabilität hat zur Folge, dass die entsprechenden Polymermatrizen häufiger und intensiver gereinigt werden können, ohne einen nennenswerten Abtrag an Polymer und/oder Formkörper zu erhalten. Insbesondere im Falle von Pigmenten und ganz besonders bevorzugt von plättchenförmigen Pigmenten als erfindungsgemäße Formkörper ist dies von hohem Interesse, da der Eindruck der Farbeigenschaften und/oder des Glanzes der Pigmente durch die Abrasion nicht länger beeinträchtigt wird. Diese erhöhte mechanische Stabilität kann auf anderem Wege nicht erzielt werden, ohne die wesentlichen Eigenschaften der Polymermatrix zu verändern.

Es versteht sich von selbst, dass die erfindungsgemäßen Formkörper in den Polymermatrizen auch vorteilhaft in Abmischung mit organischen Farbstoffen und/oder Pigmenten, wie z.B. transparenten und deckenden Weiß-, Bunt- und Schwarzpigmenten sowie mit plättchenförmigen Eisenoxiden, organischen Pigmenten, holographischen Pigmenten, LCPs (Liquid Crystal Polymers) und herkömmlichen transparenten, bunten und schwarzen Glanzpigmenten auf der Basis von metalloxidbeschichteten Plättchen auf Basis von Glimmer, Glas,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ , etc., verwendet werden können. Die erfindungsgemäßen Formkörper können in jedem Verhältnis mit handelsüblichen Pigmenten und Füllern gemischt werden.

Als Füllstoffe sind z.B. natürlicher und synthetischer Glimmer, Nylon Powder, reine oder gefüllte Melaninharze, Talcum, Gläser, Kaolin, Oxide oder Hydroxide von Magnesium, Calcium, Zink,  $\text{BiOCl}$ , Bariumsulfat, Calciumsulfat, Calciumcarbonat, Magnesiumcarbonat, Kohlenstoff, sowie physikalische oder chemische Kombinationen dieser Stoffe zu nennen. Bezüglich der Partikelform des Füllstoffes gibt es keine Einschränkungen. Sie kann den Anforderungen gemäß z.B. plättchenförmig, sphärisch oder nadelförmig sein.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung näher erläutern, ohne sie jedoch zu begrenzen.

**Beispiele:**

5

Beispiel 1: (Probe 1 und 2)

150 g Glimmer werden bei pH 5 in 1.9 l Wasser bei 75 °C gerührt. Danach werden 181 g  $\text{AlCl}_3$  (Probe 1) bzw. 90.6 g  $\text{AlCl}_3$  (Probe 2) als wässrige Lösung langsam zugegeben. Es wird 30 min. nacherhitzt, abfiltriert und  
10 gewaschen. Nach dem Vortrocknen wird bei 950°C 45 min. kalziniert. Die erhaltene mit Aluminiumoxid beschichtete, kalzinierte Probe wird in 1.6 l Wasser aufgerührt und auf 75°C erwärmt. Es wird eine salzsaure Lösung von 5.1 g  $\text{ZnCl}_2$  unter Rühren langsam zugeben, wobei der pH-Wert auf ungefähr 2 gehalten wird. Danach erfolgt die Auffällung einer  
15 Titandioxidinterferenzschicht, indem langsam unter Rühren eine 40%-ige, salzsaure  $\text{TiCl}_4$ -Lösung zudosiert wird, wobei über die zudosierte Menge die Interferenzfarbe des Formkörpers eingestellt wird. Es wird neutralisiert, abfiltriert und gewaschen. Nach dem Vortrocknen wird 30 Minuten bei  
20 850°C kalziniert.

20

Beispiel 2: (Probe 3)

Ein Formkörper aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  wird gemäß dem in WO 93/08237 beschriebenen Verfahren hergestellt und in 1.6 l Wasser aufgerührt und  
25 auf 75°C erwärmt. Es wird eine salzsaure Lösung von 5.1 g  $\text{ZnCl}_2$  unter Rühren langsam zugeben, wobei der pH-Wert auf ungefähr 2 gehalten wird. Danach erfolgt die Auffällung einer Titandioxidinterferenzschicht, indem langsam unter Rühren eine 40%-ige, salzsaure  $\text{TiCl}_4$ -Lösung zudosiert wird, wobei über die zudosierte Menge die Interferenzfarbe des  
30 Formkörpers eingestellt wird. Es wird neutralisiert, abfiltriert und gewaschen. Nach dem Vortrocknen wird 30 Minuten bei 850°C kalziniert.

Beispiel 3:

Erfindungsgemäße Formkörper nach Beispiel 1 und 2 (Probe 1; Probe 2, Probe 3) werden bei einer Konzentration von 3 Gew.-% in einem handelsüblichen Polyester Pulverlack als Dry Blend Mischung bei 60 kV appliziert. Die abrasive Belastung erfolgt mit einem Crockmeter und einem abrasiven Reinigungsmittel (Ambruch 2 der Fa. Ambruch), wobei nach 2500 Hüben die Beständigkeit gegenüber der abrasiven Belastung der Lackschicht aufgrund des aufgetretenen Schichtdickenschwundes beurteilt wird. Verglichen werden die erfindungsgemäßen Formkörper mit einem kommerziellen Perlglanzpigment (Iriodin® 103, Fa. Merck KGaA).

Fig. 1 zeigt die Ergebnisse nach der abrasiven Belastung unter Verwendung des Crockmeters. Es ist ersichtlich, dass die Lackproben, die mit den erfindungsgemäßen Formkörpern (Probe 1-3) pigmentiert wurden, einen geringeren Schichtdickenschwund im Vergleich zum kommerziellen auf Glimmer basierenden Perlglanzpigment (Iriodin® 103) aufweisen. Der visuelle Eindruck stimmt im wesentlichen mit dem aufgetretenen Schichtdickenabtrag überein, so dass für das auf Glimmer basierende, kommerzielle Perlglanzpigment, das den größten Abtrag aufweist, der mechanisch beanspruchte Bereich auch visuell am stärksten degradiert erscheint.

25

30

### Patentansprüche

1. Feinteiliger harter Formkörper, umfassend Materialien mit einer Härte  
5  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala, welche den Formkörper bilden oder  
als dichte Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten direkt  
auf einem feinteiligen Substrat vorliegen.
2. Feinteiliger harter Formkörper nach Anspruch 1, dadurch  
10 gekennzeichnet, dass es sich um ein Pigment handelt.
3. Feinteiliger harter Formkörper nach Anspruch 1 oder 2, dadurch  
gekennzeichnet, dass der Formkörper oder das feinteilige Substrat  
plättchenförmig ist.
- 15 4. Feinteiliger harter Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
erhältlich durch nasschemische Aufbringung eines Precursors auf einen  
Träger, Trocknung, Ablösung vom Träger und anschließende  
Kalzinierung unter Ausbildung von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf  
20 der Mohsschen Härteskala oder durch Aufbringung von Materialien mit  
einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala auf einen Träger mittels  
CVD und/oder PVD-Verfahren und anschließende Ablösung vom  
Träger.
- 25 5. Feinteiliger harter Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 3,  
erhältlich durch nasschemische Auffällung einer Primärschicht  
umfassend eine oder mehrere Schichten auf ein feinteiliges Substrat  
und anschließende Kalzinierung unter Ausbildung einer dichten  
Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von Materialien  
30 mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala auf dem Substrat  
oder durch ein oder mehrmalige Beschichtung eines feinteiligen

Substrates mit Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala mittels CVD und/oder PVD-Verfahren.

- 5 6. Feinteiliger harter Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das feinteilige Substrat natürlichen oder synthetischen Glimmer, Metallplättchen, Glasplättchen,  $\text{SiO}_2$ -Plättchen,  $\text{TiO}_2$ -Plättchen oder Eisenoxidplättchen umfasst.
- 10 7. Feinteiliger harter Formkörper nach Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Metallplättchen aus Aluminium, Titan, Bronze, Stahl oder Silber bestehen.
- 15 8. Feinteiliger harter Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass das Material mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala Aluminiumoxid, Zirkonoxid und/oder Mischungen hieraus umfasst.
- 20 9. Feinteiliger harter Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke des feinteiligen Formkörpers aus einem Material mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala 0.05 bis 6  $\mu\text{m}$  oder die Dicke der auf einem feinteiligen Substrat aufgetragenen Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala 40 bis 400 nm beträgt.
- 25 10. Feinteiliger harter Formkörper nach einem der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass der feinteilige Formkörper zusätzlich mit einer oder mehrerer transparenter, semitransparenter und/oder opaker Schichten enthaltend Metalloxide, Metalloxyhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxy-nitride oder Mischungen dieser Materialien beschichtet ist.
- 30

11. Feinteiliger harter Formkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass zusätzlich eine weitere Schicht von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala aufgebracht ist.
- 5 12. Feinteiliger harter Formkörper nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, dass die Dicke der weiteren Schicht eines Materials mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala 20 bis 80 nm beträgt.
- 10 13. Verfahren zur Herstellung feinteiliger harter Formkörper nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass ein Formkörper aus Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala gebildet wird oder ein feinteiliges Substrat mit einer dichten Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der
- 15 Mohsschen Härteskala versehen wird.
14. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass ein Precursor nasschemisch auf einen Träger aufgebracht, getrocknet, vom Träger abgelöst und anschließend unter Ausbildung eines Formkörpers aus Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala kalziniert wird oder Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen
- 20 Härteskala mittels CVD und/oder PVD-Verfahren auf einen Träger aufgebracht und anschließend vom Träger abgelöst werden.
- 25 15. Verfahren nach Anspruch 13, dadurch gekennzeichnet, dass auf ein feinteiliges Substrat nasschemisch eine Primärschicht umfassend eine oder mehrere Schichten aufgefällt und unter Ausbildung einer dichten Beschichtung in Form einer oder mehrerer Schichten von Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala kalziniert wird oder
- 30 ein Substrat einfach oder mehrfach mittels CVD und/oder PVD-Verfahren mit Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala beschichtet wird.

- 5 16. Verfahren nach einem der Ansprüche 13 bis 15, dadurch gekennzeichnet, dass das Material mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala Aluminiumoxid, Zirkonoxid und/oder Mischungen hieraus umfasst.
- 10 17. Verfahren nach einem Ansprüche 13 bis 16, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper zusätzlich mit einer oder mehrerer transparenter, semitransparenter und/oder opaker Schichten enthaltend Metalloxide, Metalloxidhydrate, Metallsuboxide, Metalle, Metallfluoride, Metallnitride, Metalloxynitride oder Mischungen dieser Materialien beschichtet wird.
- 15 18. Verfahren nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die Aufbringung der einen oder mehreren transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten nasschemisch, mittels Sol-Gel-, CVD- und/oder PVD-Verfahren erfolgt.
- 20 19. Verfahren nach Anspruch 17 oder 18, dadurch gekennzeichnet, dass die aufgetragenen transparenten, semitransparenten und/oder opaken Schichten kalziniert werden.
- 25 20. Verfahren nach einem der Ansprüche 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet dass zusätzlich eine weitere Schicht aus Materialien mit einer Härte  $\geq 7$  auf der Mohsschen Härteskala aufgebracht wird.
- 30 21. Verwendung von feinteiligen harten Formkörpern gemäß Anspruch 1 in Polymermatrizen zur Erhöhung der Abrasionsstabilität.
22. Verwendung nach Anspruch 21, dadurch gekennzeichnet, dass die Polymermatrizen Kunststoffe, Lacke, Beschichtungen oder Farben sind.

23. Abrasionsstabile Polymermatrizen enthaltend feinteilige harte  
Formkörper nach Anspruch 1.

5

10

15

20

25

30

1/1

Fig. 1: Vergleich des Schichtdickenabtrags unterschiedlich pigmentierter Pulverlackproben

